

特 許 公 報

昭49-28919

⑤ 公告 昭和49年(1974)7月20日

発明の数 1

(全8頁)

1

2

⑥ フェノール類の連続重合方法

⑦ 特 願 昭45-108107

⑧ 出 願 昭45(1970)12月8日

⑨ 発 明 者 伊沢 慎一

東京都葛飾区東金町1の88

同 外山 邦雄

横浜市港南区日野町5435

同 菅原 義昭

横浜市港南区大久保町526の7

同 田中 勉

横浜市港南区大久保町538

同 岡本 秀寛

横浜市磯子区水取沢町282

⑩ 出 願 人 旭ダウ株式会社

東京都千代田区有楽町1の12の1

⑪ 代 理 人 弁理士 川瀬 良治 外1名

発明の詳細な説明

本発明は、フェノール類の連続的酸化重合方法に関する。更に詳しくは、フェノール類を、触媒の存在下、酸素ガスを含む気体により酸化重合せしめてポリフェニレンエーテルを製造するに際し、媒体としてフェノール類は溶解するが、ポリフェニレンエーテルは溶解しない単一物質或いは二種又はそれ以上の混合物よりなる液体を用い、槽型反応機の組合せよりなる重合機中に於て、連続的に重合せしめることを特徴とするフェノール類の連続重合方法に関するものである。

本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテルは、良好な熱的性質、機械的特性および電気的特性の優秀さ、耐アルカリ性、耐酸性、耐熱水性などの秀れた化学的性質等の高性能を有する熱可塑性プラスチックとして、近年注目を集めている樹脂である。その製造方法については、酸化重合の触媒についての技術が数多く公開されて

いるが、その殆んどがモノマーであるフェノール類およびポリマーであるポリフェニレンエーテルのいずれをも溶解する媒体を用いたバッチ式の重合方法に関するものである。

5 従来知られている連続重合法に関する技術は、イギリス特許第1087488号で開示されているトルエン中均一溶液での塔型二段重合機による方法のみであり、その中には、後処理工程については触れられておらず、また、モノマー濃度は約10%程度の例しか示されていない。イギリス特許第1051399号には、均一溶液として得られる重合後のポリマーのトルエン溶液中からポリマーを回収する際に、トルエンとノタノールのアゼオトロピックな混合液中に重合液を加えてポリマーを沈殿させる技術が開示されており、媒体の回収系を簡易化することも重要な解決課題であることが示されている。

本発明は、本発明者らが先に出願した特願昭45-44814号のポリフェニレンエーテルを重合の進行と共に沈殿して析出せしめるフェノール類の重合方法に応用して、連続的にポリフェニレンエーテルを得る酸化重合工程を組立てることによつて達成されたものであり、本発明は、次の二つの機能を有する完全混合型の重合槽の組合せよりなるものである。即ち、均一な溶液状態のまま重合を進行せしめる第一重合槽、ポリフェニレンエーテルの安定な粒子を析出せしめる第二重合槽が必要である。更に必要な場合には第三の重合槽を設け、熱成によりポリマー粒子の最終的性質をコントロールし、後処理工程にかけることが出来るように仕上げるを行う。これらの各重合槽は、更に微細な制御を行う為に、いくつかの重合槽に分割することも可能である。

本発明の方法によつて連続重合が可能になったのは、単に媒体の組合せによつてポリマーを粒子状に沈殿させるからだけでなく、最適な粒子が得られるように重合の各段階に応じて外的条件をコ

3

ントロールするからである。即ち、第一重合槽においては重合反応率を90%以下に抑えて沈澱が全然析出しない様に、酸素ガス流量および平均滞留時間をコントロールすると同時に、液の粘度のあまり上昇しない均一溶液であることを利用して、5 重合熱を充分に除去するタイプの重合槽形式を採用する。第二重合槽においては、媒体組成即ち、溶媒-非溶媒の組合せおよびその量比によつて、析出するポリマー粒子の器壁、攪拌翼等への付着を防止すると共に、適正な攪拌状態、酸素ガス供給速度を保つことによつてポリマー粒子の大きさ、10 硬さをコントロールする。

後処理工程での分別乾燥に適する様な粒子の大きさ、硬さをポリマー粒子に与えるため熟成槽としての第三重合槽も重要な役割をはたすことが多い。この第三重合槽においては攪拌状態、滞留時間の制御を厳密に行なう。

本発明の連続重合方法の操作条件は、触媒種、フェノール種、媒体種によつても最適範囲が大きく異なるが、特にモノマーであるフェノール類の20 濃度によつて大きく左右される。均一溶液重合の場合とは異なり、モノマー濃度は全重合液中において10~40重量%とすることが可能であり、特に20~35重量%が好ましく、沈澱生成系における連続重合の特徴が発揮される。

本発明の方法において重合槽として完全混合型のものを使用するのは、フェノール類の酸化重合反応は酸素ガスとの接触効率を高める必要のある反応である為、すべての反応槽において充分な攪拌がなされなければならないからである。即ち、30 反応液の進行方向についての攪拌が起らない様な重合槽は、本反応程度に低粘度の反応混合物を扱う場合には不適当だからである。言い換えれば、本発明の連続重合方法を達成するためには、上に示した少くとも二種類の反応槽の機能を発揮しうる35 平均滞留時間と攪拌状態をもつ完全混合型の反応槽が組合せられることが必要であるということである。

連続重合方法によるポリフェニレンエーテルの製造は、工程の単純化、装置効果の向上、人手を40 かける部分の減少、均質なポリマーの取得など、工業的生産面での意義がきわめて高い。このような連続重合方法は、勿論原理的には当然指向すべき方向であつたが、従来技術においては、数多く

4

の問題点があつて達成できなかったものである。均一溶液重合反応を用いる限り、重合液の粘度上昇があつてモノマー濃度を10%以上に上げることは殆んど不可能であり、また、沈澱剤との混合によるポリマー取出工程の連続化も極めて困難な工学的問題点を含んでいる。また、粒子析出系での重合にしても、安定なポリマー粒子を析出させる技術がなければ、器壁や攪拌翼への付着が著しく、連続重合を実施することは困難である。

本発明の効果は、従来法の種々の問題点を解決して工業的に極めて有利な連続法でポリマー粒子が得られる様になつたことであり、中でもモノマー濃度を従来法の2~3.5倍に上げることに成功し、しかも、媒体中に沈澱剤となる非溶媒も含んでいるので、ポリフェニレンエーテルの単位重量当りの媒体の回収が、質、量共に極めて軽減されたことにある。同時に、連続的に分別、洗浄、乾燥することが可能である様なポリマー粒子が得られるようになったので、後処理工程も極めて簡略化することができ、工業的な意義は大なるものがある。

本発明の連続重合方法においては、生成ポリフェニレンエーテルが重合の進行と共に析出する媒体系を用いる。これは本発明者らがポリフェニレンエーテルの工業的製造法として経済的に有利なプロセスを探索している過程で見出したものであり、こうして得られた媒体系での重合について、その適正条件の探索を繰返すことによつて本発明の連続重合が開発された。本発明で用いられる媒体およびその組合せは、非常に広範囲に選択することが可能であるが、工業的な意味からは細格、回収方法の簡易などの要件をも考慮しての制限が加えられる。また、本発明で用いる媒体組成は、得られるポリフェニレンエーテルの分子量が実用的な範囲に入るものに限定される。単独に用いて効果をあらわす媒体の具体例としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トリメチレンジグリコール、ヘキサメチレンジグリコール、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセチルアセトン、ベンジメチルケトン、シエチルカーボネートなどがあり、混合系として使用する際には、ポリマーの溶剤の例としては、ベン

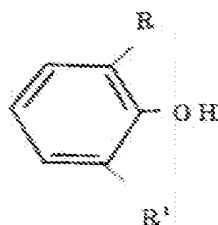
5

ゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、エチルベンゼン、スチレン、ジメチルスチレン、メチレンシクロライ

イド、クロホルム、ジクロルエチレン、トリクロルエタン、ブromホルム、ベンゾニトリル、フ
ラン、チオフェン、シクロペンタノン、シクロヘキサ
ノンなどがあり、ポリマーの非溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール、ベンジル
アルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、水、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒ
ドロフラン、ヘキサン、*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、*n*-オクタン、シクロペンタン、シ
クロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トリメチレングリコール、ヘキサ
メチレングリコール、ジメチルスルホキサイド、ヘキサメチルホスホトリアミド、メチルエチルケ
トン、ジエチルケトン、アセチルアセトン、ベン
ジルメチルケトン、ジエチルカーボネートなどが
挙げられる。

本発明の効果を更に発揮させる目的で、重合の途中においてポリフェニレンエーテルの溶剤または非溶剤或いはそれらの混合物を重合系に追添加
する方法もしばしば用いられる。本発明の媒体の選択に際して課せられるもう一つの条件は、フェ
ノール類の酸化重合用触媒を均一に溶解しなければならぬということである。種々の媒体の組合
せの中には、モノマーおよびポリマーに対する溶
解性の面では充分に本発明の媒体としての条件を
満たすものであつても、触媒に対する親和性の欠
如から実用に供しえないものも存在する。

本発明というフェノール類とは、次の一般式



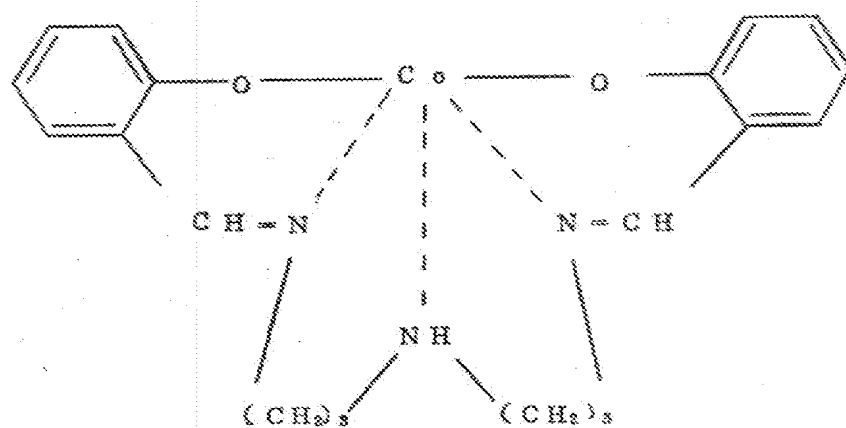
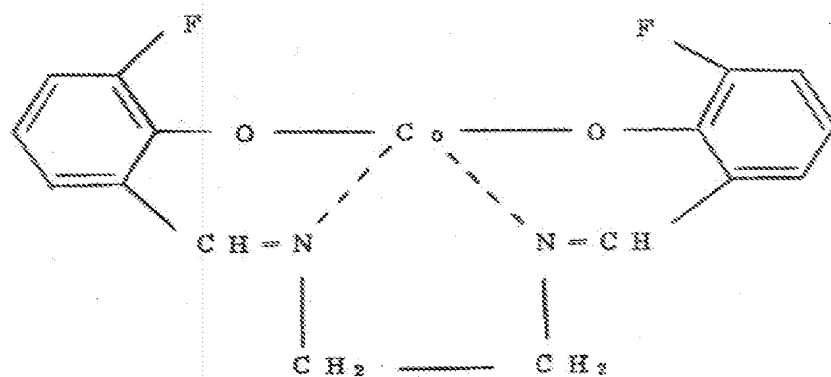
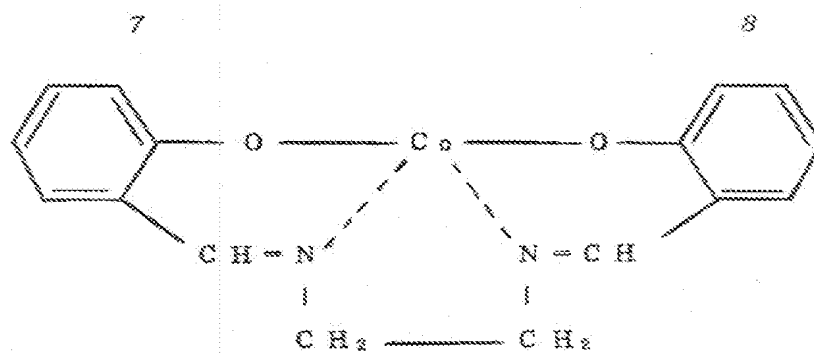
6

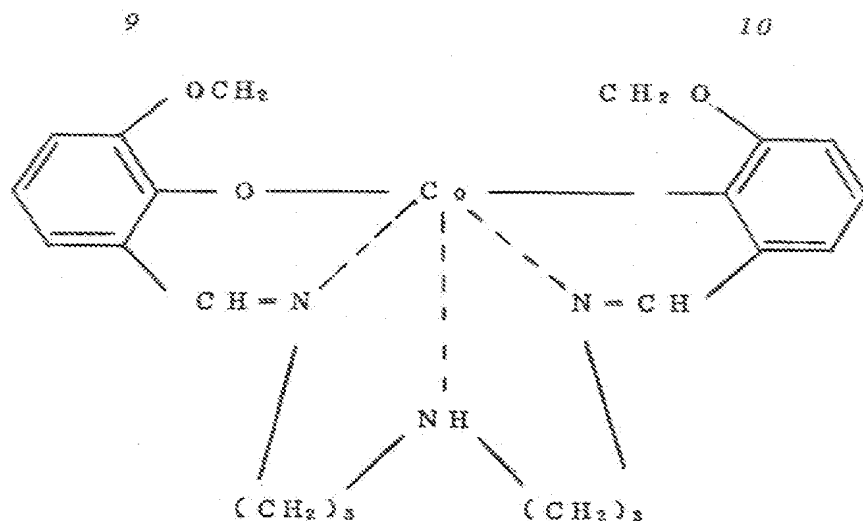
ここに、Rは、水素または炭素数1ないし4の直鎖状アルキル基を示し、R¹は、ハロゲン、炭素数1ないし4のアルコキシ基、炭素数1ないし4のアルキル基を示す。

で表わされるフェノール系化合物であり、その例としては、オルソクレゾール、オルソエチルフェノール、オルソメトキシフェノール、2-6-ジメチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2-6-ジエチルフェノール、2-エチル-6-*n*-プロピルフェノール、2-メチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-ブromフェノール、2-メチル-6-メトキシフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-メチル-6-プロポキシフェノール、2-メチル-6-*n*-プロピルフェノール、2-メチル-6-*n*-ブチルフェノール、2-6-ジ-*n*-プロピルフェノール、2-エチル-6-クロルフェノール、オルソクロルフェノールなどが挙げられる。

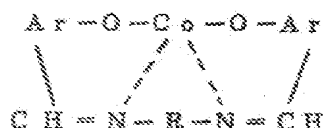
本発明の実施に際して、フェノール類の酸化重合用触媒として使用可能なものは、例えば、塩化第一銅-トリエチルアミン、硫酸第一銅-トリブチルアミン、酢酸第一銅-N-メチルモルホリン、塩化第一銅-ピリジンなど第一銅塩類と第三級アミン類との組合せよりなる触媒、塩化第二銅-ピリジン-水酸化カリウム、酢酸第二銅-トリエチルアミン-水酸化ナトリウム、硫酸第二銅-N・N・N'-テトラメチルエチレンジアミン-水酸化カリウムなど第二銅塩、第三級アミン類およびアルカリ金属水酸化物よりなる触媒、塩化コバルト-トリブチルアミン、酢酸コバルト-N・N・N'-テトラメチルエチレンジアミンなどコバルト塩類と第三級アミン類との組合せよりなる触媒、塩化マンガン-トリエチルアミン、酢酸マンガン-トリブチルアミン、マンガンアセチルアセトネート-ピリジンなどマンガン塩と第三級アミン類との組合せよりなる触媒。

40





など一般式



で表わされるコバルトキレートに水、酸素、アルコール、アミンなどを配位したコバルト化合物群から選ばれた主触媒に対し、塩化第一コバルト、塩化第二コバルト、塩化ニッケル、塩化第一鉄、
塩化第二鉄、酢酸第一コバルト、酢酸第一鉄、酢酸第二鉄、プロピオン酸第一コバルト、安息香酸ニッケル、硝酸第一コバルト、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄、 $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、
 $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、
 $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、
 $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3$ 、
 $\text{Co}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、
 $\text{Co}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3$ 、
 $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、
 $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、
 $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、などの遷移金属化合物よりなる群から選ばれた共触媒を加えたコバルトキレート系触媒などが挙げられる。

本発明の連続重合反応を実施する条件は、各因子によつて最適条件をしらべて反応槽の役割がはたせるように決めるのであるが、反応温度としては0～100℃、好ましくは20～70℃の範囲

15 から選ばれ、反応槽内の平均滞留時間は30分～10時間、更に好ましくは1～6時間の範囲から選ばれる。

本発明において、反応槽中への酸素ガスの供給は各重合槽とも、その反応および粒子性状のコントロールのための重要な因子である。酸素ガスは単独で供給されるばかりでなく、窒素ガスなど不活性ガスと混合して供給することも可能であり、反応槽によつては空気も使用することができる。

以下、実施例により、本発明を更に詳しく説明する。実施例において部は重量部であらわす。

実施例 1

2・6-ジメチルフェノール500部、クロロホルム127部およびトルエン900部よりなる混合液を、定量ポンプを用いて4.6 l/h rの速度で、容量8 lの第一反応槽に供給する。塩化第一コバルト8部、エチレンジアミン10部およびサリチアルデヒド20部を440部のメタノールに溶解した溶液を、別の定量ポンプで1.4 l/h rの速度で第一反応槽に供給する。第一反応槽には3.2 l/minの速度で酸素ガスを流し、内温が25℃になる様にコントロールする。第一反応槽から出た均一溶液をヘッド圧により容量8 lの第二反応槽に送りこむ。ここでは、内温を35℃に保ち、300 r.p.m.で激しく撹拌しながら1.0 l/minの速度で酸素ガスを流す。第二反応槽中でポリマーは粒子状に析出してくるが、撹拌によつて槽内全体に均一に分布している。第二反応槽からオーバーフローで、ポリマー粒子を

11

含む反応液を流出せしめ、容量8 lの第三反応槽に移す。ここでは、80 r.p.m.で攪拌しながら0.8 l/minの速度で酸素ガスを流しておく。第三反応槽から、オーバーフローでポリマー粒子を含む反応液を連続的に取出す。連続ろ過、洗浄、乾燥により、白色の粒子として、ポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)を得る。ここで得たポリマーの粒子は、直径が20~50 μの間に分布する安定なものであつた。

25℃、0.5%クロロホルム中で測定した η_{sp}/C は、0.62±0.02の範囲に入り、長時間にわたり安定して運転することができた。

実施例 2

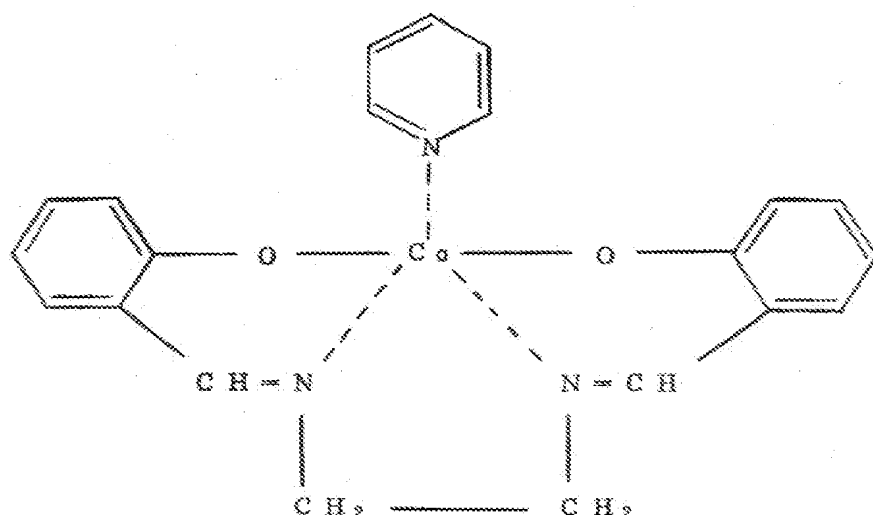
2-メチル-6-エチルフェノール500部、
n-プロパノール740部およびキシレン
1240部よりなる混合液を、定量ポンプを用い
て4.9 l/hrの速度で、容量3 lの第一反応槽
に供給する。酢酸第一銅4部、トリ(n-ブチル)
アミン25部を490部のクロロホルムに溶
解した溶液を、別の定量ポンプで1.1 l/hrの
速度で第一反応槽に供給する。第一反応槽には、
2.3 l/minの速度で酸素ガスを流し、内温が

12

80℃になる様にコントロールする。第一反応槽
から出た均一溶液をヘッド圧により容量8 lの第
二反応槽に送りこむ。ここでは、内温を40℃に
保ち、240 r.p.m.で激しく攪拌しながら、0.8
l/minの速度で酸素ガスを流す。第二反応槽
中でポリマーは粒子状に析出してくるが、攪拌に
よつて槽内全体に均一に分布している。第二反応
槽の出口以後、実施例1と同様の操作により、白
色の粒子として、ポリ(2-メチル-6-エチル
フェニレン-1,4-エーテル)を得る。ここで
得たポリマーの粒子は、直径が15~30 μの間に
分布する安定なものであつた。25℃、0.5%
クロロホルム中で測定した η_{sp}/C は、0.44
±0.02の範囲に入り、長時間、安定して運転す
ることができた。

実施例 3

2,6-ジメチルフェノール450部、n-ブ
タノール150部およびエチルベンゼン1080
部よりなる混合液を、定量ポンプを用いて3.4 l
/hrの速度で、容量3 lの第一反応槽に供給す
る。次式



に示すコバルトキレート11部、

$Cu(CH_2COCH_2CHCH_3)_2$ 9部を300
部のメタノールに溶解した溶液を、別の定量ポン
プで0.6 l/hrの速度で第一反応槽に供給する。
第一反応槽には、2.0 l/minの速度で酸素ガ
スを流し、内温が25℃になる様にコントロール

する。第一反応槽から出た均一溶液をヘッド圧に
より容量8 lの第二反応槽に送りこむ。ここでは、
内温を80℃に保ち、350 r.p.m.で激し
く攪拌しながら0.6 l/minの速度で酸素ガ
スを流す。第二反応槽の出口以降、実施例1と同様
の操作により、白色の粒子として、ポリ(2,6

13

ージメチルフエニレン-1・4-エーテル)を得る。ここで得たポリマーの粒子は、直径25~30 μ の間に分布する安定なものであつた。25℃、0.5%クロロホルム中で測定した η_{sp}/C は、0.71 \pm 0.01の範囲に入り、長時間にわた

実施例 4

2・6-ジメチルフエノール880部、シクロエチレン180部およびベンゼン810部よりなる混合液を、定量ポンプを用いて3.1 ℓ /hrの速度で、容量3 ℓ の第一反応槽に供給する。塩化第一銅5部、ピリジン80部を65部のメタノールおよび180部のn-プロパノールに溶解した溶液を、別の定量ポンプで0.9 ℓ /hrの速度で第一反応槽に供給する。第一反応槽には、2.5 ℓ /minの速度で酸素ガスを流し、内温が40℃になる様にコントロールする。第一反応槽から出た均一溶液をヘッド圧により容量8 ℓ の第二反応槽に送りこむ。ここでは、内温を50℃に保ち、260r.p.m.で激しく攪拌しながら1.0 ℓ /minの速度で酸素ガスを流す。第二反応槽中でポリマーは粒子状に析出してくるが、攪拌によつて槽内全体に均一に分布している。第二反応槽からオーバーフローで、ポリマー粒子を含む反応液を流出せしめ、30℃に保っている容量8 ℓ の第三反応槽に移す。ここでは、40r.p.m.で攪拌しながら0.2 ℓ /minの速度で酸素ガスを流しておく。第三反応槽から、オーバーフローでポリマー粒子を含む反応液を連続的に取出す。連続ろ過、洗浄、乾燥により、白色の粒子として、ポリ(2・6-ジメチルフエニレン-1・4-エーテル)を得る。ここで得たポリマーの粒子は、直径が20~40 μ の間に分布する安定なものであつた。25℃、0.5%クロロホルム中で測定した η_{sp}/C は、0.71 \pm 0.03の範囲に入り、長時間にわたり安定して運転することができた。

実施例 5

2-エチル-6-n-プロピルフエノール600部、アセトニトリル800部およびジメチルスチレン1100部よりなる混合液を、定量ポンプを用いて4.9 ℓ /hrの速度で、容量3 ℓ の第一反応槽に供給する。酢酸マンガン5部、トリ(n-ブチル)アミン20部およびナトリウムメトキサイド5部を200部のジエチルカーボネートと

14

270部のエタノールに溶解した溶液を、別の定量ポンプで1.1 ℓ /hrの速度で第一反応槽に供給する。第一反応槽には、4.0 ℓ /minの速度で酸素ガスを流し、内温が35℃になるようにコントロールする。第一反応槽から出た均一溶液をヘッド圧により容量8 ℓ の第二反応槽に送りこむ。ここでは、内温を45℃に保ち、400r.p.m.で激しく攪拌しながら1.2 ℓ /minの速度で酸素ガスを流す。第二反応槽の出口以降、実施例1と同様の処理をすることにより、白色の粒子として、ポリ(2-エチル-6-n-プロピルフエニレン-1・4-エーテル)を得る。ここで得たポリマーの粒子は、直径が40~60 μ の間に分布する安定なものであつた。25℃、0.5%クロロホルム中で測定した η_{sp}/C は、0.51 \pm 0.02の範囲に入り、長時間にわたり安定して運転することができた。

実施例 6

2・6-ジメチルフエノール700部、プロピオニトリル800部および混合キシレン700部よりなる混合液を、定量ポンプを用いて6.8 ℓ /hrの速度で、容量5 ℓ の第一反応槽に供給する。酢酸第二銅5部、トリエチルアミン15部および水酸化カリウム10部を260部のクロロホルムおよび510部のイソプロパノールに溶解した溶液を、別の定量ポンプで3.2 ℓ /hrの速度で第一反応槽に供給する。第一反応槽には、7.0 ℓ /minの速度で酸素ガスを流し、内温が30℃になる様にコントロールする。第一反応槽から出た均一溶液をヘッド圧により、容量20 ℓ の第二反応槽に送りこむ。ここでは、内温を40℃に保ち、300r.p.m.で激しく攪拌しながら、1.0 ℓ /minの速度で酸素ガスを流しておく。第二反応槽中でポリマーは粒子状に析出してくるが、攪拌によつて槽内全体に均一に分布している。第二反応槽から、オーバーフローでポリマー粒子を含む反応液を連続的に取出す。連続ろ過、洗浄、乾燥により、白色の粒子として、ポリ(2・6-ジメチルフエニレン-1・4-エーテル)を得る。ここで得たポリマーの粒子は、直径が10~70 μ の間に分布する安定なものであつた。25℃、0.5%クロロホルム中で測定した η_{sp}/C は、0.66 \pm 0.05の範囲に入り、長時間にわたり安定して運転することができた。

15

⑥特許請求の範囲

1 フェノール類を触媒の存在下、酸素ガスを含む気体により酸化重合せしめてポリフェニレンエーテルを製造するに際し、媒体としてフェノール類は溶解するが、ポリフェニレンエーテルは溶解
5 しない単一物質或いは二種又はそれ以上の混合物

16

よりなる液体を用い、完全混合型重合槽で均一な溶液状態で重合させ、ついで完全混合型重合槽で生成ポリフェニレンエーテルの粒子を析出させつつ重合させ、更に必要ならば次の重合槽で熟成を行うことを特徴とするフェノール類の連続重合方法。